

1/9/1

DIALOG(R) File 351:Derwent WPI

(c) 2001 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.

011763291

WPI Acc No: 1998-180201/199817

XRAM Acc No: C98-057941

XRPX Acc No: N98-142553

Use of hexane-1,3,6-tricarboxylic acid or salts as complex former,  
(co)builder or incrustation inhibitor - in detergents, cleansing agents  
or chain lubricants, the acid being prepared from tricyano compounds  
obtained in acrylonitrile preparation or electrohydrodimerisation

Patent Assignee: BASF AG (BADI )

Inventor: OFTRING A; OTT C; POTTHOFF-KARL B

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

| Patent No   | Kind | Date     | Applicat No | Kind | Date     | Week     |
|-------------|------|----------|-------------|------|----------|----------|
| DE 19637428 | A1   | 19980319 | DE 1037428  | A    | 19960913 | 199817 B |

Priority Applications (No Type Date): DE 1037428 A 19960913

Patent Details:

| Patent No   | Kind | Lan | Pg | Main IPC    | Filing Notes |
|-------------|------|-----|----|-------------|--------------|
| DE 19637428 | A1   | 13  |    | C07C-055/22 |              |

Abstract (Basic): DE 19637428 A

Use is claimed of hexane-1,3,6-tricarboxylic acid (I) (or its ammonium or alkali metal salts) as a complex-former, (co) builder or incrustation inhibitor, the (I) or salt preferably being obtained by hydrolysis of the tricyano by-products obtained in either (a) the Sohio process for acrylonitrile production or (b) the electrohydrodimerisation of acrylonitrile.

USE - Specifically claimed uses are in detergents, cleansing agents (especially for hard surfaces in the beverages- or food industries), chain lubricants, pre-or bleach-baths and electrolysis (galvanic) baths.

ADVANTAGE - (I) prevents deposition or incrustation on vessels, pipes, spray nozzles and other smooth surfaces. Examples show (I) to be more effective in such uses than EDTA or NTA. Also (I) is more biodegradable than EDTA.

Dwg.0/0

Title Terms: HEXANE; TRI; CARBOXYLIC; ACID; SALT; COMPLEX; FORMER; CO;  
BUILD; INCRUSTATION; INHIBIT; DETERGENT; CLEAN; AGENT; CHAIN; LUBRICATE;  
ACID; PREPARATION; TRI; CYANO; COMPOUND; OBTAIN; ACRYLONITRILE;  
PREPARATION

Derwent Class: A41; D25; E16; E17; H07; J03; M14; P42

International Patent Class (Main): C07C-055/22

International Patent Class (Additional): B05D-003/00; C07B-063/04;

C07C-051/08; C07C-051/41; C10M-129/34; C11D-003/16; C23F-011/10

File Segment: CPI; EngPI



①9 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑩ **DE 196 37 428 A 1**

②1 Aktenzeichen: 196 37 428.6  
②2 Anmeldetag: 13. 9. 96  
④3 Offenlegungstag: 19. 3. 98

⑥1 Int. Cl.<sup>6</sup>:  
**C 07 C 55/22**  
C 07 B 63/04  
C 07 C 51/41  
C 07 C 51/08  
C 10 M 129/34  
B 05 D 3/00  
C 23 F 11/10  
C 11 D 3/16  
// C 07C 255/05,  
255/04, 255/08, C 25B  
3/10

**DE 196 37 428 A 1**

⑦1 Anmelder:  
BASF AG, 67063 Ludwigshafen, DE

⑦4 Vertreter:  
Bardehle, Pagenberg, Dost, Altenburg, Frohwitter,  
Geissler & Partner Patent- und Rechtsanwälte, 68165  
Mannheim

⑦2 Erfinder:  
Oftring, Alfred, Dr., 67098 Bad Dürkheim, DE; Ott,  
Christian, Dr., 67346 Speyer, DE; Potthoff-Karl,  
Birgit, Dr., 67061 Ludwigshafen, DE

⑤4 Verwendung von Polycarbonsäuren als Komplexbildner

⑤7 Verwendung von Hexan-1,3,6-tricarbonsäure und Ammo-  
nium- oder Alkalimetallsalzen davon als Komplexbildner,  
(Co)builder und/oder Inkrustationsinhibitor.

**DE 196 37 428 A 1**

## Beschreibung

Die Erfindung betrifft die Verwendung von Hexan-1,3,6-tricarbonsäure als Komplexbildner, (Co)builder oder Inkrustationsinhibitor, insbesondere in Wasch- und Reinigungsmitteln.

5 Die Verwendung unterschiedlicher Polycarbonsäuren in Wasch- und Reinigungsmittelformulierungen ist bekannt.

In der JP 54003107 ist die Verwendung von Hexan-1,3,6-tricarbonsäure als Löslichkeitsvermittler für feste Seifen und Tenside beschrieben, wie auch als Builder für Waschmittel, die aus LAS, dem Natriumsalz der Hexan-1,3,6-tricarbonsäure und Natriumsulfat bestehen. Als Seife kam Kokosnußölseife zum Einsatz.

10 Eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist die Bereitstellung von Komplexbildnern bzw. (Co)buildern.

Eine weitere Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist die Bereitstellung von Komplexbildnern, die keine Stickstoff- oder Phosphoratom enthalten und bessere Komplexbildungseigenschaften zeigen als EDTA und NTA.

Eine weitere Aufgabe der Erfindung ist die Bereitstellung von Inkrustationsinhibitoren.

15 Eine weitere Aufgabe der Erfindung ist die Bereitstellung von Wasch- und Reinigungsmittelformulierungen, die eine verbesserte Schmutzentfernung zeigen.

Eine weitere Aufgabe der Erfindung ist die Bereitstellung von Kettengleitmitteln, Vorbehandlungs- und Bleichbädern sowie galvanischen Bädern.

20 Die vorstehenden Aufgaben werden gelöst durch Verwendung von Hexan-1,3,6-tricarbonsäure als Komplexbildner, (Co)builder oder Inkrustationsinhibitor und diese enthaltende Formulierungen.

Die erfindungsgemäße Hexan-1,3,6-tricarbonsäure zeigt sehr vorteilhafte Eigenschaften als Bestandteil von Wasch- und Reinigungsmittelformulierungen. Sie zeigt eine gute Wirkung als Inkrustationsinhibitor, (Co)builder, Komplexbildner und Puffer in einer Waschmittelformulierung.

25 Sie sind sowohl im sauren als auch im basischen pH-Bereich stabil. Ihre Wirksamkeit zum Auflösen von Calciumphosphat übertrefft die von NTA. In einer seifenhaltigen Kettengleitmittelformulierung dispergiert sie Kalkseifen besser als NTA oder EDTA. Sie ist aus Wasser sehr leicht eliminierbar und biologisch abbaubar. Sie enthält weder Stickstoff- noch Phosphoratom im Molekül. Sie zeigt ein gutes Calciumbindevermögen und ist aus kostengünstigen Rohstoffen, insbesondere Nebenprodukten aus Synthesen zugänglich. Sie kann in einer kostengünstigen Apparatur in hoher Ausbeute hergestellt werden.

30 Die als Komplexbildner oder Inkrustationsinhibitor verwendbare Hexan-1,3,6-tricarbonsäure ist herstellbar durch Hydrolyse von bei der Acrylnitrilsynthese nach dem Sohio-Verfahren oder bei der Elektrohrodimerisierung von Acrylnitril anfallenden Tricyanoverbindungen. Auch die gezielte Synthese ist möglich (siehe JP 62-270550-392).

35 Die Synthese der Hexan-1,3,6-tricarbonsäure ist literaturbekannt, siehe FR 1548 304, J. Org. Chem., EN, 30, 1965, 1351—1356; Agric. Biol. Chem., EN, 1, 1981, 57—62.

40 Die Synthese der Hexan-1,3,6-tricarbonsäure kann dabei ausgehend von einem kostengünstigen Tricyanohexangemisch erfolgen, das bei der Acrylnitrilsynthese nach dem Sohio-Verfahren oder bei der Elektrohrodimerisierung von Acrylnitril zu Aniponitril als Nebenprodukt anfallt. Das Gemisch enthält; als Hauptkomponente 1,3,6-Tricyanohexan, sowie eine Reihe von Nebenkomponenten, wie Adiponitril und Dicyanethylamin. Das Sohio-Verfahren ist z. B. beschrieben in K. Weissmerl, H.J. Arpl, "Industrial Organic Chemistry", 2. Aufl., VCH Weinheim, 1993, S. 302—303.

45 Durch Destillation kann beispielsweise 1,3,6-Tricyanohexan aus einem solchen Gemisch isoliert werden und als reiner Stoff zur 1,3,6-Tricarbonsäure hydrolisiert werden. Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird das undestillierte Nebenproduktgemisch eingesetzt. Der in der Beschreibung und den Ansprüchen verwendete Ausdruck "Hexan-1,3,6-tricarbonsäure" bezieht sich sowohl auf die reine Säure als auch auf diese Gemische. In beiden Ausführungsformen wird die erfindungsgemäße Hexan-1,3,6-tricarbonsäure bzw. deren Gemisch in farbloser bis schwach gelblicher gefärbter Form erhalten.

50 Aus dem Tricyanoverbindungsgemisch, insbesondere Tricyanohexangemisch kann die entsprechende Hexan-1,3,6-tricarbonsäure gemäß einer Ausführungsform der Erfindung durch saure oder alkalische Hydrolyse hergestellt werden. Es können auch zunächst die Tricarbonsäureester aus dem Nitril direkt entsprechend einer Pinner-Reaktion über Trisiminoester und anschließende Hydrolyse erhalten werden, wie es beschrieben ist in Houben-Weyl VIII, 697, 539.

Gemäß einer Ausführungsform der Erfindung dient die erfindungsgemäße Hexan-1,3,6-tricarbonsäure zur Komplexbildung von Schwermetallionen und/Erkalkalimetallionen.

55 Gemäß einer Ausführungsform der Erfindung verhindert die erfindungsgemäße Hexan-1,3,6-tricarbonsäure so die Ablagerung und Verkrustung in Kesseln, Rohrleitungen, an Sprühdüsen oder an glatten Oberflächen.

Die erfindungsgemäße Hexan-1,3,6-tricarbonsäure kann gemäß einer Ausführungsform der Erfindung verwendet werden zur Herstellung von Wasch- und/oder Reinigungsmittelformulierungen.

## Waschmittelformulierungen

60 Gemäß einer Ausführungsform der Erfindung wird die erfindungsgemäße Hexan-1,3,6-tricarbonsäure vorzugsweise in Wasch- und/oder Reinigungsmitteln oder Waschhilfsmitteln verwendet, insbesondere für Textilwaschmittel. Dabei kann die Verbindung in einer Menge von 0,1 bis 40 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 30 Gew.-%, insbesondere 1 bis 15 Gew.-% in ein Wasch- und Reinigungsmittel eingearbeitet werden.

65 Die Waschmittel können pulverförmig sein oder auch in flüssiger Einstellung vorliegen. Die Zusammensetzung der Wasch- und Reinigungsmittel kann sehr unterschiedlich sein. Wasch- und Reinigungsmittelformulierungen enthalten üblicherweise 2 bis 50 Gew.-% Tenside und gegebenenfalls Builder. Diese Angaben gelten

sowohl für flüssige als auch für pulverförmige Waschmittel.

Wasch- und Reinigungsmittelformulierungen, die in Europa, in den U.S.A. und in Japan gebräuchlich sind, findet man beispielsweise in Chemical and Engin. News, Band 67, 35 (1989) tabellarisch dargestellt. Weitere Angaben über die Zusammensetzung von Wasch- und Reinigungsmitteln können Ullmanns Enzyklopädie der Technischen Chemie, Verlag Chemie, Weinheim 1983, 4. Auflage, Seiten 63 bis 160, entnommen werden.

Gemäß einer Ausführungsform der Erfindung ist das Waschmittel phosphatreduziert oder bevorzugt phosphatfrei.

Unter phosphatreduzierten Waschmitteln sollen solche Formulierungen verstanden werden, die höchstens 25 Gew.-% Phosphat enthalten, berechnet als Pentanatriumtriphosphat. Bei den Waschmitteln kann es sich um Vollwaschmittel oder um Spezialwaschmittel handeln. Als Tenside kommen sowohl anionische als auch nichtionische Tenside oder Mischungen aus anionischen und nichtionischen Tensiden in Betracht. Der Tensidgehalt der Waschmittel beträgt vorzugsweise 8 bis 30 Gew.-%.

Geeignete anionische Tenside sind beispielsweise Fettalkoholsulfate von Fettalkoholen mit 8 bis 22, vorzugsweise 10 bis 18 Kohlenstoffatomen, z. B. C<sub>9</sub>- bis C<sub>11</sub>-Alkoholsulfate, C<sub>12</sub>- bis C<sub>13</sub>-Alkoholsulfate, Cetylsulfat, Myristylsulfat, Palmitylsulfat, Stearylsulfat und Talgfettalkoholsulfat.

Weitere geeignete anionische Tenside sind sulfatierte, ethoxylierte C<sub>8</sub>- bis C<sub>22</sub>-Alkohole bzw. deren lösliche Salze. Verbindungen dieser Art werden beispielsweise dadurch hergestellt, daß man zunächst einen C<sub>8</sub>- bis C<sub>22</sub>-, vorzugsweise einen C<sub>10</sub>- bis C<sub>18</sub>-Alkohol alkoxyliert und das Alkoxylierungsprodukt anschließend sulfatiert. Für die Alkoxylierung verwendet man vorzugsweise Ethylenoxid, wobei man pro Mol Fettalkohol 1 bis 50, vorzugsweise 2 bis 20 Mol, besonders bevorzugt 2 bis 5 Mol Ethylenoxid einsetzt. Die Alkoxylierung der Alkohole kann jedoch auch mit Propylenoxid allein und gegebenenfalls Butylenoxid durchgeführt werden. Geeignet sind außerdem solche alkoxylierte C<sub>8</sub>- bis C<sub>22</sub>-Alkohole, die Ethylenoxid und Propylenoxid oder Ethylenoxid und Butylenoxid enthalten. Die alkoxylierten C<sub>8</sub>- bis C<sub>22</sub>-Alkohole können die Ethylenoxid-, Propylenoxid- und Butylenoxideinheiten in Form von Blöcken oder in statistischer Verteilung enthalten.

Weitere geeignete anionische Tenside sind Alkylsulfonate wie C<sub>8</sub>- bis C<sub>24</sub>-, vorzugsweise C<sub>10</sub>- bis C<sub>18</sub>-Alkylsulfonate sowie Seifen, wie beispielsweise die Salze von C<sub>8</sub>- bis C<sub>24</sub>-Carbonsäuren.

Weitere geeignete anionische Tenside sind C<sub>9</sub>- bis C<sub>20</sub>-linear-Alkylbenzolsulfonate (LAS). Vorzugsweise werden die erfindungsgemäßen Verbindungen in LAS-armen Waschmittelformulierungen mit weniger als 4%, besonders bevorzugt in LAS-freien Formulierungen eingesetzt.

Die anionischen Tenside werden dem Waschmittel vorzugsweise in Form von Salzen zugegeben. Geeignete Kationen in diesen Salzen sind Alkalimetallsalze wie Natrium-, Kalium-, Lithium- und Ammoniumsalze wie z. B. Hydroxyethylammonium-, Di(hydroxyethyl)ammonium- und Tri(hydroxyethyl)ammoniumsalze.

Als nichtionische Tenside eignen sich beispielsweise alkoxylierte, C<sub>8</sub>- bis C<sub>22</sub>-Alkohole. Die Alkoxylierung kann mit Ethylenoxid, Propylenoxid und/oder Butylenoxid durchgeführt werden. Als Tensid einsetzbar sind hierbei sämtliche alkoxylierten Alkohole, die mindestens zwei Moleküle eines vorstehend genannten Alkylenoxids addiert enthalten. Auch hierbei kommen Blockpolymerisate von Ethylenoxid, Propylenoxid, und/oder Butylenoxid in Betracht oder Anlagerungsprodukte, die die genannten Alkylenoxide in statistischer Verteilung enthalten. Pro Mol Alkohol verwendet man 2 bis 50, vorzugsweise 3 bis 20 Mol mindestens eines Alkylenoxids. Vorzugsweise setzt man als Alkylenoxid Ethylenoxid ein. Die Alkohole haben vorzugsweise 10 bis 18 Kohlenstoffatome.

Eine andere Klasse nichtionischer Tenside sind Alkylpolyglucoside mit 8 bis 22, vorzugsweise 10 bis 18 Kohlenstoffatomen in der Alkylkette. Diese Verbindungen enthalten 1 bis 20, vorzugsweise 1,1 bis 5 Glucosideinheiten. Eine andere Klasse nichtionischer Tenside sind N-Alkylglucamide der allgemeinen Strukturen wobei A ein C<sub>6</sub>- bis C<sub>22</sub>-Alkyl, B ein H oder C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkyl und D ein Polyhydroxyalkanyl-Rest mit 5 bis 12 C-Atomen und mindestens 3 Hydroxygruppen ist. Vorzugsweise steht A für C<sub>10</sub>- bis C<sub>18</sub>-Alkyl-, B für CH<sub>3</sub>- und C für einen C<sub>5</sub>- oder C<sub>6</sub>-Rest. Beispielsweise erhält man derartige Verbindungen durch die Acylierung von reduzierend aminierten Zuckern mit Säurechloriden von C<sub>10</sub>- bis C<sub>18</sub>-Carbonsäuren.

Weitere bevorzugt in Betracht kommende Tenside sind die aus der WO-A-95/1 1225 bekannten endgruppenverschlossenen Fettsäureamidalkoxylate der allgemeinen Formel



in der

R<sup>1</sup> einen C<sub>3</sub>- bis C<sub>21</sub>-Alkyl- oder -Alkenylrest bezeichnet,

R<sup>2</sup> eine C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkylgruppe bedeutet,

A für C<sub>2</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkylen steht,

n die Zahl 2 oder 3 bezeichnet und

x einen Wert von 1 bis 6 hat.

Beispiele für solche Verbindungen sind die Umsetzungsprodukte von n-Butyltriglykolamin der Formel H<sub>2</sub>N-(CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O)<sub>3</sub>-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub> mit Dodecansäuremethylester oder die Reaktionsprodukte von Ethyltetraglykolamin der Formel H<sub>2</sub>N-(CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O)<sub>4</sub>-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> mit einem handelsüblichen Gemisch von gesättigten C<sub>8</sub>- bis C<sub>18</sub>-Fettsäuremethylestern.

Die pulver- oder granulatförmigen Waschmittel sowie gegebenenfalls auch strukturierte Flüssigwaschmittel können außerdem einen oder mehrere anorganische Builder enthalten. Als anorganische Buildersubstanzen eignen sich alle üblichen anorganischen Builder wie Alumosilikate, Silikate, Carbonate und Phosphate.

Geeignete anorganische Builder sind z. B. Alumosilikate mit ionenaustauschenden Eigenschaften wie z. B. Zeolithe. Verschiedene Typen von Zeolithen sind geeignet, insbesondere Zeolith A, X, B, P, MAP und HS in ihrer Na-Form oder in Formen, in denen Na teilweise gegen andere Kationen wie Li, K, Ca, Mg oder Ammonium

ausgetauscht sind. Geeignete Zeolithe sind beispielsweise beschrieben in EP-A-0 038 591, EP-A-0 021 491, EP-A-0 087 035, US-AA 604 224, GB-A-2 013 259, EP-A-0 522 726, EP-A-0 384 070 und WO-A-94/24251.

Weitere geeignete anorganische Builder sind z. B. amorphe oder kristalline Silikate wie z. B. amorphe Disilikate, kristalline Disilikate wie das Schichtsilikat SKS-6 (Hersteller Hoechst AG). Die Silikate können in Form ihrer Alkali-, Erdalkali- oder Ammoniumsalze eingesetzt werden. Vorzugsweise werden Na-, Li- und Mg-Carbonate bzw. Hydrogencarbonate, insbesondere Natriumcarbonat und/oder Natriumhydrogencarbonat eingesetzt.

Die anorganischen Builder können in den Waschmitteln in Mengen von 0 bis 60 Gew.-% zusammen mit gegebenenfalls zu verwendenden organischen Cobuildern enthalten sein. Die anorganischen Builder können entweder allein oder in beliebigen Kombinationen miteinander in das Waschmittel eingearbeitet werden. In pulver- oder granulatförmigen Waschmitteln werden sie in Mengen von 10 bis 60 Gew.-%, vorzugsweise in Mengen von 20 bis 50 Gew.-% zugesetzt. In strukturierten (mehrphasigen) Flüssigwaschmitteln werden anorganische Builder in Mengen bis zu 40 Gew.-%, vorzugsweise bis zu 20 Gew.-% zugesetzt. Sie werden in den flüssigen Formulierungsbestandteilen suspendiert.

In pulver- oder granulatförmigen sowie in flüssigen Waschmittelformulierungen sind Hexan-1,3,6-tricarbonsäure und gegebenenfalls weitere organische Cobuilder gemäß einer Ausführungsform in Mengen von 0,1 bis 40 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 30 Gew.-%, insbesondere in Mengen von 1 bis 15 Gew.-% zusammen mit anorganischen Buildern enthalten.

Die weiteren organischen Cobuilder können in Form von niedermolekularen, oligomeren oder polymeren Carbonsäuren, insbesondere Polycarbonsäuren, oder Phosphonsäuren oder deren Salzen, insbesondere Na- oder K-Salzen vorliegen.

Geeignete niedermolekulare Carbonsäuren oder Phosphonsäuren sind beispielsweise:

C<sub>4</sub>- bis C<sub>20</sub>-Di-, -Tri- und -Tetracarbonsäuren wie z. B. Bernsteinsäure, Propantricarbonsäure, Butantetracarbonsäure, Cyclopentantetracarbonsäure und Alkyl- und Alkenylbernsteinsäuren mit C<sub>2</sub>- bis C<sub>16</sub>-Alkyl- bzw. -Alkenyl-Resten;

C<sub>4</sub>- bis C<sub>20</sub>-Hydroxycarbonsäuren wie z. B. Äpfelsäure, Weinsäure, Gluconsäure, Glutarsäure, Citronensäure, Lactobionsäure und Saccharosemono-, -di- und -tricarbonsäure;

Aminopolycarbonsäuren wie z. B. Nitrilotriessigsäure,  $\beta$ -Alanindiessigsäure, Ethylendiamintetraessigsäure, Serindiessigsäure, Isoserindiessigsäure, Methylglycindiessigsäure und Alkylethylendiamintriacetate;

Salze von Phosphonsäuren wie z. B. Hydroxyethandiphosphonsäure.

Geeignete oligomere oder polymere Carbonsäuren sind beispielsweise:

Oligomaleinsäuren, wie sie beispielsweise in EP-A 451 508 und EP-A 396 303 beschrieben sind;

Co- und Terpolymere ungesättigter C<sub>4</sub>—C<sub>8</sub>-Dicarbonsäuren, wobei als Comonomere monoethylenisch ungesättigte Monomere

aus der Gruppe (i) in Mengen von bis zu 95 Gew.-%,

aus der Gruppe (ii) in Mengen von bis zu 60 Gew.-% und

aus der Gruppe (iii) in Mengen von bis zu 20 Gew.-%

einpolymerisiert sein können.

Als ungesättigte C<sub>4</sub>—C<sub>8</sub>-Dicarbonsäuren sind hierbei beispielsweise Maleinsäure, Fumarsäure, Itaconsäure und Citraconsäure geeignet. Bevorzugt ist Maleinsäure.

Die Gruppe (i) umfaßt monoethylenisch ungesättigte C<sub>3</sub>—C<sub>8</sub>-Monocarbonsäuren wie z. B. Acrylsäure, Methacrylsäure, Crotonsäure und Vinyllessigsäure. Bevorzugt werden aus der Gruppe (i) Acrylsäure und Methacrylsäure eingesetzt.

Die Gruppe (ii) umfaßt monoethylenisch ungesättigte C<sub>2</sub>—C<sub>22</sub>-Olefine, Vinylalkylether mit C<sub>1</sub>—C<sub>8</sub>-Alkylgruppen, Styrol, Vinylester von C<sub>1</sub>—C<sub>8</sub>-Carbonsäuren, (Meth)acrylamid und Vinylpyrrolidon. Bevorzugt werden aus der Gruppe (ii) C<sub>2</sub>—C<sub>6</sub>-Olefine, Vinylalkylether mit C<sub>1</sub>—C<sub>4</sub>-Alkylgruppen, Vinylacetat und Vinylpropionat eingesetzt.

Die Gruppe (iii) umfaßt (Meth)acrylester von C<sub>1</sub>- bis C<sub>8</sub>-Alkoholen, (Meth)acrylnitril, (Meth)acrylamide von C<sub>1</sub>- bis C<sub>8</sub>-Aminen, N-Vinylimidazol.

Falls die Polymeren der Gruppe (ii) Vinylester einpolymerisiert enthalten, können diese auch teilweise oder vollständig zu Vinylalkohol-Struktureinheiten hydrolysiert vorliegen. Geeignete Co- und Terpolymere sind beispielsweise aus US-A 3 887 806 sowie DE-A 43 13 909 bekannt.

Als Copolymere von Dicarbonsäuren eignen sich vorzugsweise:

Copolymere von Maleinsäure und Acrylsäure im Gewichtsverhältnis 100 : 90 bis 95 : 5, besonders bevorzugt solche im Gewichtsverhältnis 30 : 70 bis 90 : 10 mit Molmassen von 100.000 bis 150.000;

Terpolymere aus Maleinsäure, Acrylsäure und einem Vinylester einer C<sub>1</sub>—C<sub>3</sub>-Carbonsäure im Gewichtsverhältnis 10 (Maleinsäure) : 90 (Acrylsäure + Vinylester) bis 95 (Maleinsäure) : 10 (Acrylsäure + Vinylester), wobei das Gewichtsverhältnis von Acrylsäure zum Vinylester im Bereich von 30 : 70 bis 70 : 30 variieren kann;

Copolymere von Maleinsäure mit C<sub>2</sub>—C<sub>8</sub>-Olefinen im Molverhältnis 40 : 60 bis 80 : 20, wobei Copolymere von Maleinsäure mit Ethylen, Propylen oder Isobuten im Molverhältnis 50 : 50 besonders bevorzugt sind.

Pfropfpolymere ungesättigter Carbonsäuren auf niedermolekulare Kohlenhydrate oder hydrierte Kohlenhydrate, vgl. US-A 5 227 446, DE-A 44 15 623 und DE-A 43 13 909, eignen sich ebenfalls.

Geeignete ungesättigte Carbonsäuren sind hierbei beispielsweise Maleinsäure, Fumarsäure, Itaconsäure, Citraconsäure, Acrylsäure, Methacrylsäure, Crotonsäure und Vinyllessigsäure sowie Mischungen aus Acrylsäure und Maleinsäure, die in Mengen von 40 bis 95 Gew.-%, bezogen auf die zu pfropfende Komponente, aufgefropft werden.

Zur Modifizierung können zusätzlich bis zu 30 Gew.-%, bezogen auf die zu pfropfende Komponente, weitere monoethylenisch ungesättigte Monomere einpolymerisiert vorliegen. Geeignete modifizierende Monomere sind die oben genannten Monomere der Gruppen (ii) und (iii).

Als Pffropfgrundlage sind abgebaute Polysaccharide wie z. B. saure oder enzymatisch abgebaute Stärken, Inuline oder Zellulose, Eiweißhydrolysate und reduzierte (hydrierte oder hydrierend aminierte) abgebaute Polysaccharide wie z. B. Mannit, Sorbit, Aminosorbit und N-Alkylglucamin geeignet sowie auch Polyalkylenglycole mit Molmassen mit bis zu  $M_w = 5.000$  wie z. B. Polyethylenglycole, Ethylenoxid/Propylenoxid- bzw. Ethylenoxid/Butylenoxid- bzw. Ethylenoxid/Propylenoxid/Butylenoxid-Blockcopolymere und alkoxylierte ein- oder mehrwertige  $C_1$ - bis  $C_{22}$ -Alkohole, vgl. US-A 5 756 456. 5

Bevorzugt werden aus dieser Gruppe gepfropfte abgebaute bzw. abgebaute reduzierte Stärken und gepfropfte Polyethylenoxide eingesetzt, wobei 20 bis 80 Gew.-% Monomere, bezogen auf die Pffropfkomponente, bei der Pffropfpolymerisation eingesetzt werden. Zur Pffropfung wird vorzugsweise eine Mischung von Maleinsäure und Acrylsäure im Gewichtsverhältnis von 90 : 10 bis 10 : 90 eingesetzt. 10

Geeignete Polyglyoxylsäuren sind beispielsweise beschrieben in EP-B 001 004, US-A 5 399 286, DE-A 41 06 355 und EP-A 0 656 914. Die Endgruppen der Polyglyoxylsäuren können unterschiedliche Strukturen aufweisen.

Geeignete Polyamidocarbonsäuren und modifizierte Polyamidocarbonsäuren sind beispielsweise bekannt aus EP-A 454 126, EP-B 511 037, WO-A 94/01486 und EP-A 581 452. 15

Man verwendet insbesondere auch Polyasparaginsäuren oder Cokondensate der Asparaginsäure mit weiteren Aminosäuren,  $C_4$ - $C_{25}$ -Mono- oder -Dicarbonsäuren und/oder  $C_4$ - $C_{25}$ -Mono- oder -Diaminen. Besonders bevorzugt werden in phosphorhaltigen Säuren hergestellte, mit  $C_6$ - $C_{22}$ -Mono- oder Dicarbonsäuren bzw. mit  $C_6$ - $C_{22}$ -Mono- oder -Diaminen modifizierte Polyasparaginsäuren eingesetzt.

Geeignete Kondensationsprodukte der Zitronensäure mit Hydroxycarbonsäuren oder Polyhydroxyverbindungen sind z. B. bekannt aus WO-A 93/22362 und WO-A 92/16493. Solche Carboxylgruppen enthaltende Kondensate haben üblicherweise Molmassen bis zu 10.000, vorzugsweise bis zu 5.000. 20

Es eignen sich weiterhin Ethylendiamindibbernsteinsäure, Oxydibbernsteinsäure, Aminopolycarboxylate, Aminopolyalkylenphosphonate und Polyglutamate.

Weiterhin können zusätzlich oxidierte Stärken als organische Cobuilder verwendet werden. 25

Die pulver- oder granulatformigen Vollwaschmittel können außerdem als sonstige übliche Bestandteile ein Bleichsystem bestehend aus mindestens einem Bleichmittel, gegebenenfalls in Kombination mit einem Bleichaktivator und/oder einem Bleichkatalysator enthalten.

Geeignete Bleichmittel sind Perborate und Percarbonat im Form ihrer Alkali- insbesondere ihrer Na-Salze. Sie sind in Mengen von 5 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 25 Gew.-% in den Formulierungen enthalten. Weitere geeignete Bleichmittel sind anorganische und organische Persäuren in Form ihrer Alkali- oder Magnesiumsalze oder teilweise auch in Form der freien Säuren. Beispiele für geeignete organische Percarbonsäuren bzw. -Salze sind z. B. Mg-Monoterephthalat, Phthalimidopercapronsäure und Dodecan-1,10-dipersäure. Beispiel für ein anorganisches Persäuresalz ist Kaliumperoxomonosulfat (Oxon). 30

Geeignete Bleichaktivatoren sind z. B.: 35

- Acylamine wie Tetraacetylethylendiamin, Tetraacetylglucuril, N,N'-Diacetyl-N,N'-dimethylharnstoff und 1,5-Diacetyl-2,4-dioxohexahydro-1,3,5-triazin.
- acylierte Lactame wie beispielsweise Acetylcaprolactam, Octanoylcaprolactam und Benzoylcaprolactam, CBC (Carbonyl-bis-caprolactam)
- substituierte Phenolester von Carbonsäuren wie z. B. Na-acetoxybenzolsulfonat, Na-octanoyloxybenzolsulfonat und Na-nonaoyloxybenzolsulfonat
- acylierte Zucker wie z. B. Pentaacetylglucose
- Anthranilderivate wie z. B. 2-Methylantranil oder 2-Phenylantranil
- BIC (Bis(2-propylimino)carbonat)
- Enolester wie z. B. Isopropenylacetat
- Oximester wie z. B. O-Acetylacetoxim
- Carbonsäureanhydride, wie z. B. Phthalsäureanhydrid oder Essigsäureanhydrid. 40

Vorzugsweise werden Tetraacetylethylendiamin und Na-nonaoyloxybenzolsulfonate als Bleichaktivatoren eingesetzt. Die Bleichaktivatoren werden Vollwaschmitteln in Mengen von 0,1 bis 15 Gew.-%, vorzugsweise in Mengen von 1,0 bis 8,0 Gew.-%, besonders bevorzugt in Mengen von 1,5 bis 6,0 Gew.-% zugesetzt. 50

Geeignete Bleichkatalysatoren sind quaternisierte Imine und Sulfonimine wie sie in US-A-5 360 568, US-A-5 360 569 und EP-A-0 453 003 beschrieben sind und Mn-Komplexe, vgl. z. B. WO-A-94/21777. Falls Bleichkatalysatoren in den Waschmittelformulierungen eingesetzt werden, sind sie darin in Mengen bis zu 1,5 Gew.-%, vorzugsweise bis zu 0,5 Gew.-%, im Falle der sehr aktiven Mangankomplexe in Mengen bis zu 0,1 Gew.-% enthalten. 55

Die Waschmittel enthalten vorzugsweise ein Enzymsystem. Dabei handelt es sich um üblicherweise in Waschmitteln eingesetzte Proteasen, Lipasen, Amylasen sowie Cellulasen. Das Enzymsystem kann auf ein einzelnes der Enzyme beschränkt sein oder eine Kombination verschiedener Enzyme beinhalten. Von den handelsüblichen Enzymen werden den Waschmitteln in der Regel Mengen von 0,1 bis 1,5 Gew.-%, vorzugsweise 0,2 bis 1,0 Gew.-% des konfektionierten Enzyms zugesetzt. Geeignete Proteasen sind z. B. Savinase und Esperase (Hersteller Novo Nordisk). Eine geeignete Lipase ist z. B. Lipolase (Hersteller Novo Nordisk). Eine geeignete Cellulase ist z. B. Celluzym (Hersteller Novo Nordisk). 60

Die Waschmittel enthalten als sonstige übliche Bestandteile vorzugsweise Soil release Polymere und/oder Vergrauungsinhibitoren. Dabei handelt es sich z. B. um Polyester aus Polyethylenoxiden mit Ethylenglykol und/oder Propylenglykol und aromatischen Dicarbonsäuren oder aromatischen und aliphatischen Dicarbonsäuren. Polyester aus einseitig endgruppenverschlossenen Polyethylenoxiden mit zwei- und/oder mehrwertigen 65

Alkoholen und Dicarbonsäuren. Derartige Polyester sind bekannt, vgl. beispielsweise US-A-3 557 039, GB-A-1 154 730, EP-A-0 185 427, EP-A-0 241 984, EP-A-0 241 985, EP-A-0 272 033 und US-A-5 142 020.

Weitere geeignete Soil release Polymere sind amphiphile Pfropf- oder Copolymere von Vinyl- und/oder Acrylester auf Polyalkylenoxiden, vgl. US-AA 746 456, US-A-4 846 995, DE-A-37 11 299, US-AA 904 408, US-A 4 846 994 und US-A-4 849 126 oder modifizierten Cellulosen wie z. B. Methylcellulose, Hydroxypropylcellulose oder Carboxymethylcellulose.

Vergrauungsinhibitoren und Soil release Polymere sind in den Waschmittelformulierungen zu 0 bis 2,5 Gew.-%, vorzugsweise zu 0,2 bis 1,5 Gew.-%, besonders bevorzugt zu 0,3 bis 1,2 Gew.-% enthalten. Bevorzugt eingesetzte Soil release Polymere sind die aus der US-A-4 746 456 bekannten Pfropfpolymeren von Vinylacetat auf Polyethylenoxid der Molmasse 2500 — 8000 im Gewichtsverhältnis 1,2 : 1 bis 3,0 : 1, sowie handelsübliche Polyethylen-terephthalat/polyoxyethylenterephthalate der Molmasse 3000 bis 25000 aus Polyethylenoxiden der Molmasse 750 bis 5000 mit Terephthalsäure und Ethylenoxid und einem Molverhältnis von Polyethylenterephthalat zu Polyoxyethylenterephthalat von 8 : 1 bis 1 : 1 und die aus der DE-A-44 03 866 bekannten Blockpolykondensate, die Blöcke aus (a) Ester-Einheiten aus Polyalkylenglykolen einer Molmasse von 500 bis 7500 und aliphatischen Dicarbonsäuren und/oder Monohydroxymonocarbonsäuren und (b) Ester-Einheiten aus aromatischen Dicarbonsäuren und mehrwertigen Alkoholen enthalten. Diese amphiphilen Blockcopolymerisate haben Molmassen von 1500 bis 25000.

Gemäß einer Ausführungsform der Erfindung ist das Waschmittel ein Waschmittel, enthaltend

- 0,1 bis 40 Gew.-% Hexan-1,3,6-tricarbonsäure, gegebenenfalls in Kombination mit weiteren organischen Cobuildern, oder Kombination mit anderen sog. Cobuildern,
- 5 bis 30 Gew.-% mindestens eines anionischen und/oder nichtionischen Tensids,
- 5 bis 50 Gew.-% mindestens eines anorganischen Builders,
- 5 bis 30 Gew.-% mindestens eines anorganischen Bleichmittels,
- 0,1 bis 15 Gew.-% mindestens eines Bleichaktivators,
- 0,2 bis 2,0 Gew.-% Enzyme,
- wobei die Gesamtmenge der Inhaltsstoffe des Waschmittels 100 Gew.-% ergibt.

Ein typisches pulver- oder granulatförmiges Vollwaschmittel kann beispielsweise folgende Zusammensetzung aufweisen:

- 3 bis 50, vorzugsweise 8 bis 30 Gew.-% mindestens eines anionischen und/oder nichtionischen Tensids,
- 5 bis 50, vorzugsweise 15 bis 42,5 Gew.-% mindestens eines anorganischen Builders,
- 5 bis 30, vorzugsweise 10 bis 25 Gew.-% eines anorganischen Bleichmittels,
- 0,1 bis 15, vorzugsweise 1 bis 8 Gew.-% eines Bleichaktivators,
- 0 bis 1, vorzugsweise bis höchstens 0,5 Gew.-% eines Bleichkatalysators
- 0,05 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 0,2 bis 2,5 Gew.-% eines Farbübertragungsinhibitors auf Basis von wasserlöslichen Homopolymerisaten von N-Vinylpyrrolidon oder N-Vinylimidazol, wasserlöslichen Copolymerisaten aus N-Vinylimidazol und N-Vinylpyrrolidon mit einer Teilchengröße von 0,1 bis 500, vorzugsweise bis zu 250 µm, wobei diese Copolymerisate 0,01 bis 5, vorzugsweise 0,1 bis 2 Gew.-% N,N'-Divinylethylenharnstoff als Vernetzer enthalten. Weitere Farbübertragungsinhibitoren sind wasserlösliche und auch vernetzte Polymerisate von 4-Vinylpyridin-N-oxid, die durch Polymerisieren von 4-Vinylpyridin-N-oxid und anschließende Oxidation der Polymeren erhältlich sind,
- 0,1 bis 40, vorzugsweise 0,5 bis 30, insbesondere 1 bis 15 Gew.-% Hexan-1,3,6-tricarbonsäure, gegebenenfalls in Kombination mit weiteren organischen Cobuildern,
- 0,2 bis 1,0 Gew.-% Lipase,
- 0,3 bis 1,5 Gew.-% eines Soil release Polymers,

wobei die Gesamtmenge der Inhaltsstoffe 100 Gew.-% ergibt.

Gemäß einer Ausführungsform der Erfindung ist das Waschmittel ein Waschmittel, enthaltend

- 0,1 bis 40 Gew.-% Hexan-1,3,6-tricarbonsäure, gegebenenfalls in Kombination mit weiteren organischen Cobuildern,
- 3 bis 50 Gew.-% mindestens eines anionischen und/oder nichtionischen Tensids,
- 10 bis 60 Gew.-% mindestens eines anorganischen Builders,
- 0,05 bis 5 Gew.-% eines Farbübertragungsinhibitors,
- 0,2 bis 2,0 Gew.-% Enzyme,
- wobei die Gesamtmenge der Inhaltsstoffe des Waschmittels 100 Gew.-% ergibt.

In farbschonenden Spezialwaschmitteln (beispielsweise in sogenannten Colorwaschmitteln) wird oft auf ein Bleichsystem vollständig oder teilweise verzichtet. Ein typischen pulver- oder granulatförmiges Colorwaschmittel kann beispielsweise folgende Zusammensetzung aufweisen:

- 3 bis 50, vorzugsweise 8 bis 30 Gew.-% mindestens eines anionischen und/oder nichtionischen Tensids,
- 10 bis 60, vorzugsweise 20 bis 55 Gew.-% mindestens eines anorganischen Builders,
- 0 bis 15, vorzugsweise 0 bis 5 Gew.-% eines anorganischen Bleichmittels,
- 0,05 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 0,2 bis 2,5 Gew.-% eines Farbübertragungsinhibitors, vgl. oben,
- 0,1 bis 20, vorzugsweise 1 bis 15 Gew.-% Hexan-1,3,6-tricarbonsäure, gegebenenfalls in Kombination mit

- weiteren organischen Cobuildern,
- 0,2 bis 1,0 Gew.-% Protease,
- 0,2 bis 1,0 Gew.-% Cellulase,
- 0,2 bis 1,5 Gew.-% eines Soil release Polymers, z. B. eines Pfropfpolymerisats von Vinylacetat auf Polyethylenglykol,

5

wobei die Gesamtmenge der Inhaltsstoffe 100 Gew.-% ergibt.

Die pulver- oder granulatförmigen Waschmittel können als sonstige übliche Bestandteile bis zu 60 Gew.-% an anorganischen Stellmitteln enthalten. Üblicherweise wird hierfür Natriumsulfat verwendet. Vorzugsweise sind die erfindungsgemäßen Waschmittel aber arm an Stellmitteln und enthalten bis zu 20 Gew.-%, besonders bevorzugt bis zu 8 Gew.-% an Stellmitteln.

Die erfindungsgemäßen Waschmittel können unterschiedliche Schüttdichten im Bereich von 300 bis 950 g/l besitzen. Moderne Kompaktwaschmittel besitzen in der Regel hohe Schüttdichten, z. B. 550 bis 950 g/l, und zeigen einen Granulataufbau. Die Herstellung der Granulate erfolgt durch in der Technik übliche Verfahren.

Gemäß einer Ausführungsform der Erfindung ist das Waschmittel ein flüssiges Waschmittel, enthaltend,

15

- 0,1 bis 40 Gew.-% Hexan-1,3,6-tricarbonsäure, gegebenenfalls in Kombination mit weiteren organischen Cobuildern,
- 5 bis 60 Gew.-% mindestens eines anionischen und/oder nichtionischen Tensids,
- 0,05 bis 5 Gew.-% eines Farbübertragungsinhibitors,

20

wobei die Gesamtmenge der Inhaltsstoffe des Waschmittels 100 Gew.-% ergibt.

Die erfindungsgemäßen flüssigen Waschmittel enthalten beispielsweise

- 5 bis 60, vorzugsweise 10 bis 40 Gew.-% mindestens eines anionischen und/oder nichtionischen Tensids,
- 0,05 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 0,2 bis 2,5 Gew.-% eines Farbübertragungsinhibitors (vgl. oben),
- 0,1 bis 20, vorzugsweise 1 bis 15 Gew.-% Hexan-1,3,6-tricarbonsäure, gegebenenfalls in Kombination mit weiteren organischen Cobuildern,
- 0 bis 1,0 Gew.-% Protease,
- 0 bis 1,0 Gew.-% Cellulase,
- 0 bis 1,5 Gew.-% eines Soil release Polymers und/oder Vergrauungsinhibitors,
- 0 bis 60 Gew.-% Wasser,
- 0 bis 10 Gew.-% Alkohole, Glykole wie Ethylenglykol, Diethylenglykol oder Propylenglykol oder Glycerin

30

wobei die Gesamtmenge der Inhaltsstoffe 100 Gew.-% ergibt.

Die Waschmittel können gegebenenfalls weitere übliche Zusätze enthalten. Als weitere Zusätze können gegebenenfalls z. B. Komplexbildner, Phosphonate, optische Aufheller, Farbstoffe, Parfümöle, Schaumdämpfer und Korrosionsinhibitoren enthalten sein.

Die Prozentangaben in den Beispielen bedeuten Gew.-%, sofern nichts anderes daraus hervorgeht, und ergeben insgesamt 100 Gew.-% für die Inhaltsstoffe der fertigen Formulierung.

40

Die Erfindung betrifft auch ein Verfahren zum Waschen oder Reinigen von Gegenständen oder Textilien, wobei man die Gegenstände oder Textilien mit einer wäßrigen, vorzugsweise 0,2- bis 10gew.-%igen Waschflotte eines Waschmittels, wie es vorstehend beschrieben ist, behandelt.

Gemäß einer Ausführungsform der Erfindung wird die erfindungsgemäße in Hexan-1,3,6-tricarbonsäure, in Waschhilfsmitteln verwendet. Gemäß einer Ausführungsform wird sie dabei in Waschkraftverstärkern zur Behandlung starker örtlich begrenzter Fettverschmutzungen verwendet. Die Waschkraftverstärker sind dabei tensidreich eingestellte Produkte, deren Schwerpunkteinsatz pflegeleichte Textilien sind, bei denen bestimmte niedrige Waschetemperaturen nicht überschritten werden sollen.

45

Gemäß einer Ausführungsform der Erfindung wird die erfindungsgemäße Hexan-1,3,6-tricarbonsäure, in Einweichmitteln für stark verschmutzte Wäsche verwendet.

50

#### Reinigungsmittelformulierungen

Gemäß einer Ausführungsform der Erfindung wird die erfindungsgemäße insbesondere Hexan-1,3,6-tricarbonsäure verwendet in Reinigungsmitteln für harte Oberflächen, insbesondere Behältnisse und Apparaturen in der Getränke- und Nahrungsmittelindustrie.

55

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird die erfindungsgemäße Hexan-1,3,6-tricarbonsäure in technischen Reinigungsmittelformulierungen für harte Oberflächen, insbesondere aus Metall, Kunststoff, Lack oder Glas verwendet.

60

Dabei zeigen die erfindungsgemäßen, Hexan-1,3,6-tricarbonsäure enthaltenden, Reinigungsmittelformulierungen verbesserte Eigenschaften bei der Schmutzentfernung.

Gemäß einer Ausführungsform der Erfindung enthält die Reinigungsmittelformulierung

- 0,01 bis 30 Gew.-% Hexan-1,3,6-tricarbonsäure, gegebenenfalls in Kombination mit anderen eingesetzten Polymeren,
- 2 bis 50 Gew.-% mindestens eines Alkalimetallhydroxids, -carbonats, -silikats oder eines Gemisches davon und

65

- 1 bis 30 Gew.-% mindestens eines Tensids,
- wobei die Gesamtmenge der Inhaltsstoffe 100 Gew.-% ergibt.

Vorzugsweise werden als Alkalimetallhydroxid Natrium- und/oder Kaliumhydroxid, als Alkalimetallcarbonat, Natrium- und/oder Kaliumcarbonat verwendet. Es können auch Gemische dieser Verbindungen eingesetzt werden.

Als Tenside können die vorstehend beschriebenen Tenside eingesetzt werden, insbesondere anionische oder nichtionische Tenside oder deren Gemische, insbesondere Alkylsulfate, Alkylsulfonate, Fettalkoholalkoxylate, Oxoalkoholalkoxylate, Alkylpolyglucoside und Fettaminalkoxylate.

Die in spezifischen Anwendungsfällen eingesetzten Gemische werden gemäß einer Ausführungsform der Erfindung variiert entsprechend der Art der Verschmutzungen, der Menge an Erdalkalimetallionen in den Verschmutzungen und der Empfindlichkeit der zu reinigenden Apparaturen, Maschinen und Behältnisse.

Die erfindungsgemäßen Reinigungsmittelformulierungen führen zu keiner Korrosion der damit behandelten Apparaturen, Maschinen und Behältnisse.

Gemäß einer Ausführungsform der Erfindung wird die erfindungsgemäße Hexan-1,3,6-tricarbonsäure oder ihre Ammonium- oder Alkalimetallsalze verwendet für alkalische Entroster, alkalische Tauchentfetter, Kettengleitmittel für die Transportbänder von Flaschenbefüllungs- und Reinigungsanlagen, Allzweckreiniger, Autowaschmittel für Bürsten- und Hochdruckwäsche, Dampfstrahlreiniger, elektrolytische Entfetter, insbesondere für Stahl, elektrolytische Entroster, elektrolytische Entzunderer, hochalkalische Reiniger, Hochdruckreiniger, Passivierungsmittel für Stahl, Spritzentfetter oder wäßrige Kaltreiniger.

Gemäß einer Ausführungsform der Erfindung enthalten die Reinigungsmittelformulierungen 0,1 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 20 Gew.-%, insbesondere 2 bis 10 Gew.-% der erfindungsgemäßen Hexan-1,3,6-tricarbonsäure oder deren Ammonium- oder Alkalimetallsalze.

Die Zusammensetzungen der Reinigungsmittelformulierungen variieren je nach Einsatzgebiet. Gemäß einer Ausführungsform enthalten die Formulierungen neben der erfindungsgemäßen Hexan-1,3,6-tricarbonsäure 0,5 bis 60 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 40 Gew.-%, insbesondere 2 bis 30 Gew.-% an Tensiden. Wie vorstehend bei den Wasch- und Reinigungsmitteln aufgeführt, können die Tenside anionisch oder vorzugsweise nichtionisch sein. Sie können je nach Einsatzzweck schäumend oder schaumarm sein. Je nach Einsatzgebiet können gemäß einer Ausführungsform der Erfindung ein oder mehrere der nachstehenden weiteren Inhaltsstoffe vorliegen: weitere Komplexbildner, Gerüststoffe, Schaumdämpfer, Emulgatoren, Korrosionsinhibitoren, Reduktionsmittel, Lösevermittler, Dispergiermittel und Konservierungsmittel.

Gemäß einer Ausführungsform der Erfindung kann in den erfindungsgemäßen Reinigungsmittelformulierungen auf die Verwendung organischer Lösungsmittel weitgehend oder vollständig verzichtet werden. Dadurch werden die Reinigungsmittel besser biologisch abbaubar und umweltverträglicher, die Abwasserbelastung wird vermindert.

Gemäß einer Ausführungsform der Erfindung weisen die Reinigungsmittelformulierungen einen pH-Wert von 8 bis 14, vorzugsweise 9 bis 13, insbesondere von 10 bis 12 auf. Es handelt sich somit um alkalische, gegebenenfalls hochalkalische Reinigungsmittel.

Gemäß einer Ausführungsform der Erfindung weisen die Reinigungsmittelformulierungen einen pH-Wert im sauren Bereich, vorzugsweise von 1 bis 5 auf.

Gemäß einer Ausführungsform der Erfindung werden die Reinigungsmittelformulierungen zur Flaschenreinigung in der Getränkeindustrie eingesetzt, insbesondere bei automatischen Flaschenpülmaschinen. Diese Pülmaschinen weisen Stundenleistungen von beispielsweise 30000 bis 100000 Flaschen auf. Dabei werden verschmutzte Flaschen gereinigt, die beispielsweise Bier, Milch, Erfrischungsgetränke, Fruchtsäfte, Süßmost oder Mineralwasser enthielten und Reste dieser Getränke aufweisen neben anderen möglichen Verschmutzungen.

Gemäß einer Ausführungsform der Erfindung werden die Reinigungsmittelformulierungen zur Apparatereinigung in Molkereien verwendet. Dabei werden sie vorzugsweise dort eingesetzt, wo Rückstände oder Beläge aus Calciumphosphat, anderen Calciumsalzen zumeist organischer Säuren und Casein (auch als Milchstein bezeichnet) auftreten und entfernt werden müssen. Dies tritt insbesondere auf bei Milch-Plattenerhitzern, Tellereinsätzen von Milchzentrifugen oder Lager- und Transportbehältnissen für Milch, wie auch Abfülleinrichtungen für Milch. In gleicher Weise werden gemäß einer Ausführungsform der Erfindung die Reinigungsmittelformulierungen zur Reinigung von Milchverarbeitungsapparaturen verwendet, beispielsweise zur Reinigung von Butterfertigern. Bei dieser Anwendung kommt es hauptsächlich auf eine Entfettung der Apparaturen an. Die erfindungsgemäßen Reinigungsmittel sind zur Reinigung aller Apparaturen geeignet, die mit Molkereiprodukten in Kontakt kommen, wie Yoghurt, Käse, Buttermilch, Quark, Sahne usw. Beispielsweise besteht eine erfindungsgemäße Reinigungsformulierung für Molkereien aus einem Gemisch aus

- 40 Gew.-% 50gew.-%iger Natronlauge,
- 20 Gew.-% einer 30 Gew.-%igen wäßrigen Lösung von Hexan-1,3,6-tricarbonsäure-Trinatriumsalz,
- 4 Gew.-% einer Mischung aus 65 Teilen C<sub>8/14</sub>-Alkylpolyglucosid plus 20 Teilen (C<sub>13/15</sub>-Oxoalkohol plus 4 PO plus 4 EO) plus 15 Teilen Isononansäure/Dimerölsäure (90/10),
- 4 Gewichtsteilen eines Lösevermittlers, insbesondere einer C<sub>3-22</sub>- vorzugsweise C<sub>12-22</sub>-Alkylcarbon-säuremischung,
- 0 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 7 Gew.-% eines Mittels zum Abbau der Wasserhärte, insbesondere Natriumgluconat und
- ad 100 Gew.-%, vorzugsweise 25 Gew.-% Wasser.

Die erfindungsgemäßen Reinigungsmittelformulierungen, insbesondere die vorstehende Reinigungsmittelfor-

mulierung, ist geeignet zur Entfernung von Ablagerungen wie Calciumphosphat, Calciumoxalat, Eiweiß und Asche.

Gemäß einer Ausführungsform der Erfindung werden die erfindungsgemäßen Reinigungsmittelformulierungen zur Apparatreinigung in Brauereien verwendet. Gemäß dieser Ausführungsform werden alle im Brauereibereich auftretenden Apparate und Maschinen, wie Braukessel, Gärtanks, Lagertanks, Bierleitungen und Abfüllmaschinen gereinigt. Insbesondere erfolgt die Entfernung von Rückständen oder Belägen aus Calciumoxalat, Hopfenharzen und Eiweißverbindungen (auch als Bierstein bezeichnet).

Eine hochalkalische Reinigungsmittelformulierung für diese Anwendung besteht beispielsweise aus einem Gemisch aus

- 30 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 40 Gew.-% 50 Gew.-%iger Kalilauge
- 10 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 20 Gew.-% einer 30 Gew.-%igen wäßrigen Lösung von Hexan-1,3,6-tricarbonsäure-Trinatriumsalz
- 1 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise etwa 3 Gew.-% eines Gemisches aus Isononnsäure und Isotridecanol mit einem Ethoxylierungsgrad von etwa 3,
- 1 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise etwa 3 Gew.-% eines Lösevermittlers, insbesondere einer C<sub>3</sub>-22-, vorzugsweise C<sub>12</sub>-22-Alkylcarbonsäuremischung und
- ad 100 Gew.-%, vorzugsweise etwa 34 Gew.-% Wasser.

Gemäß einer Ausführungsform der Erfindung dienen die Reinigungsmittelformulierungen zur Reinigung von Apparaturen und Maschinen in der Konservenindustrie. Beim Erhitzen der mit Nahrungsmitteln gefüllten und geschlossenen Blechdosen, üblicherweise in einem Autoklaven, oder bei der Endreinigung von Dosen, beispielsweise in einer Durchlaufspritzmaschine müssen die Reste des Abfüllgutes abgewaschen werden, ohne das verwendete Dosenmaterial, insbesondere Weißblech, oder dessen Lackierung anzugreifen. Dazu werden die erfindungsgemäßen Reinigungsmittel eingesetzt, die zudem die Abscheidung von Wassersteinbelägen auf den Dosen oder in den Apparaturen bzw. Maschinen verhindern.

Gemäß einer Ausführungsform der Erfindung werden die erfindungsgemäßen Reinigungsmittelformulierungen zur Apparatur- bzw. Maschinenreinigung in der Backwarenindustrie eingesetzt. Hierbei werden insbesondere die Back- und Teigformen gereinigt, die mit angebrannten Backfett- oder Teigresten verunreinigt sind, wie auch die Dosierungs- und Mischapparaturen sowie entsprechende Leitungen. Die Reinigung von Back- und Teigformen erfolgt dabei erfindungsgemäß durch Einkochen mit den erfindungsgemäßen Reinigungsmittelformulierungen oder durch Waschen in Laufspritzanlagen.

Gemäß einer Ausführungsform der Erfindung werden die erfindungsgemäßen Reinigungsmittelformulierungen zur Reinigung von Apparaturen bzw. Maschinen in der fettverarbeitenden Industrie eingesetzt. In dieser Industrie werden aus Fetten tierischen oder pflanzlichen Ursprungs, vor allem Schmalz, Talg, Speiseöle oder durch katalytische Hydrierung gehärtete Fette oder fette Öle, beispielsweise Margarine, hergestellt. Neben der Verwendung im Nahrungsmittelbereich werden diese Produkte auch als Rohstoffe zur Herstellung von Produkten zur Textilveredlung, von Anstrichmitteln, Lederpflegemitteln, kosmetischen Präparaten, Kerzen, Seifen, Tensiden, Schmierstoffen, Weichmachern, Zement- und Asphaltzusätzen, Kunststoffen usw. verwendet. Die erfindungsgemäßen Reinigungsmittelformulierungen dienen zur Reinigung der mit diesen Substanzen in Berührung kommenden Maschinen und Apparaturen, insbesondere Abfüll- und Dosierungseinrichtungen.

Gemäß einer Ausführungsform der Erfindung werden die erfindungsgemäßen Reinigungsmittelformulierungen zur Apparaturen- bzw. Maschinenreinigung in der fleischverarbeitenden Industrie eingesetzt. In diesem Bereich muß insbesondere die Bildung von Wasserstein verhindert werden, beispielsweise unter Verwendung von Dampfstrahl-Reinigungsgeräten, bei denen ein heißes Dampf-Flüssigkeits-Gemisch auf die zu reinigenden Apparate und Maschinen gestrahlt wird. Dieses Dampf-Flüssigkeits-Gemisch enthält erfindungsgemäße Reinigungsmittelformulierungen.

#### KETTENGLEITMITTEL

Kettengleitmittel (KGM) werden üblicherweise verwendet, um Transportbänder von Flaschentransportmaschinen, mit denen Flaschen transportiert werden zur Befüllung oder Reinigung, gleitfähig zu machen. Die für den jeweiligen Einsatzzweck verwendeten Kettengleitmittel weisen eine auf den Einsatzzweck angepaßte Zusammensetzung auf. Gemäß einer Ausführungsform der Erfindung enthalten die Kettengleitmittel Gemische aus Wasser, Seife, Tensiden, Fettsäuren, Alkanolaminen und erfindungsgemäßer Hexan-1,3,6-tricarbonsäure.

Als Fettsäuren sind dabei gemäß einer Ausführungsform der Erfindung C<sub>12</sub>-22-Carbonsäuren geeignet, die entweder aliphatisch gesättigt sind oder eine oder mehrere ethylenische Unsättigungen im Molekül aufweisen. Bevorzugte Fettsäure ist Ölsäure.

Als Tenside können gemäß einer Ausführungsform der Erfindung die vorstehend beschriebenen anionischen und nichtionischen Tenside eingesetzt werden, sowie Gemische daraus. Beispiele erfindungsgemäß geeigneter Tenside sind Alkylsulfate, Alkylsulfonate, Fettalkoholalkoxylate, Oxoalkoholalkoxylate, Alkylpolyglucoside, Fettaninalkoxylate sowie Fettsäuren/Eiweiß-Kondensate.

Als Seifen werden gemäß einer Ausführungsform der Erfindung Amin-, Kalium- oder Natriumseifen verwendet, beispielsweise Kaliumpalmitat, Natriumpalmitat, Kaliumstearat oder Natriumstearat, oder Gemische davon.

Alkanolamine sind gemäß einer Ausführungsform der Erfindung Monoethanolamin, Diethanolamin, Triethanolamin, Morpholin oder Morpholin-N-oxid oder deren Gemische, insbesondere Gemische aus Monoethanolamin und Triethanolamin.

Die Kettengleitmittel werden im Wasser konfektioniert. Dabei handelt es sich gemäß einer Ausführungsform der Erfindung um klare Lösungen, die auch beim Verdünnen mit hartem Wasser klare Lösungen ergeben. Die erfindungsgemäßen Kettengleitmittel enthalten gemäß einer Ausführungsform der Erfindung

- 5 — 0,5 bis 50 Gew.-% Hexan-1,3,6-tricarbonsäure, gegebenenfalls in Kombination mit weiteren organischen Cobuildern
- 2 bis 30 Gew.-% mindestens eines C<sub>11-17</sub>-Oxoalkoholethoxilates mit einem Ethoxylierungsgrad von etwa 6 bis 12,
- 0 bis 10 Gew.-% mindestens einer C<sub>3-20</sub>-Alkylcarbonsäure,
- 10 — 0 bis 50 Gew.-% Triethanolamin,
- 0 bis 5 Gew.-% Monoethanolamin,
- 10 bis 40 Gew.-% C<sub>16-24</sub>-Carbonsäuren, die eine oder mehrere Doppel- und/oder Dreifachbindungen aufweisen können, insbesondere Ölsäure,
- 0 bis 20 Gew.-% weiterer üblicher Inhaltsstoffe und
- 15 — ad 100 Gew.-% Wasser.

Gemäß einer Ausführungsform beträgt der pH-Wert der Kettengleitmittelformulierungen mindestens 8, vorzugsweise 8 bis 12, insbesondere 9 bis 11.

- 20 Zur Anwendung in beispielsweise Flaschentransportmaschinen werden die erfindungsgemäßen Kettengleitmittel durch Zugabe von Wasser verdünnt, gemäß einer Ausführungsform der Erfindung im Gewichtsverhältnis von Kettengleitmittel zu Wasser 1 : 100 bis 1 : 300.

Die erfindungsgemäßen Kettengleitmittel können zu dem weitere übliche Inhaltsstoffe aufweisen, beispielsweise Korrosionsinhibitoren.

- 25 Gemäß einer Ausführungsform der Erfindung wird die erfindungsgemäße Hexan-1,3,6-tricarbonsäure und ihre Salze in Bleichbädern für die Papierindustrie verwendet. Bei der reduktiven Bleiche oder bei der oxidativen Bleiche werden Komplexbildner benötigt, um die Effektivität des Bleichprozesses, d. h. den Weißungsgrad des Holzschiffes zu erhöhen. Die Komplexbildner dienen dabei gemäß einer Ausführungsform der Erfindung zur Eliminierung von Schwermetallkationen und/oder Erdalkalimetallkationen. Die Ablagerung von im Bad enthaltenem Eisen kann beispielsweise zu "Heißen Flecken" führen, an denen die oxidative katalytische Zerstörung der Cellulose beginnen kann.
- 30 Gemäß einer Ausführungsform der Erfindung werden die erfindungsgemäße Hexan-1,3,6-tricarbonsäure, oder deren Fe(III)Komplex in fotografischen Bleich- und Bleichfixierbädern verwendet. Hierbei dienen sie gemäß einer Ausführungsform der Erfindung als Komplexbildner zur Verhinderung der Ausfällung schwer löslicher Erdalkalimetallsalze, die zu Grauschleiern auf Filmen und Bildern führen können, wie auch zu Ablagerungen in den Behältnissen. Die Eisen(III)komplexe der Hexan-1,3,6-tricarbonsäure dienen als Oxidationsmittel für Silber. Letzteres kann mit Miosulfat aus den Bleichbädern entfernt werden.

- 35 Gemäß einer Ausführungsform der Erfindung werden die erfindungsgemäße Hexan-1,3,6-tricarbonsäure und deren Salze in Vorbehandlungs- und Bleichbädern, insbesondere in der Textilindustrie eingesetzt. Beispiele von Vorbehandlungsbädern sind insbesondere Entschlichtungsbäder, wie auch alkalische Vorbehandlungs- oder Mercerisierungsbäder.
- 40 Gemäß einer Ausführungsform der Erfindung dient die erfindungsgemäße Hexan-1,3,6-tricarbonsäure dabei zur Entfernung von Schwermetallionen und/oder Erdalkalimetallionen während der Herstellung von natürlichen und synthetischen Fasern, wie Baumwolle, Wolle oder Polyester. Gemäß einer Ausführungsform der Erfindung werden so Schmutzflecken und Streifen auf dem Textilgut, Verlust des Glanzes, schlechte Benetzbarkeit, unegale Färbungen und Farbfehler verhindert.
- 45 Gemäß einer Ausführungsform der Erfindung enthält eine Vorbehandlungsbadformulierung Hexan-1,3,6-tricarbonsäure, ein Netz- oder Emulgiermittel, ein Reduktionsmittel, vorzugsweise Natriumdithionit, einen Puffer zur Einstellung des pH-Wertes auf 5 bis 10, neben weiteren üblichen Inhaltsstoffen.

Die Erfindung wird nachstehend anhand von Beispielen erläutert.

- 50 Herstellung von Hexan-1,3,6-tricarbonsäure

#### Beispiel 1

- 55 Alkalische Hydrolyse von 1,3,6-Tricyanohehexan

- 60 In einer 6 l fassenden Rührapparatur mit Rückflußkühler wurden 413,3 g Tricyanohehexan (2,57 mol) mit 3000 g 20%iger Natronlauge (15 mol) für 5 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen des Gemisches wurden 1542 g konzentrierte Schwefelsäure (16 mol) unter Eiskühlung tropfenweise eingetragen, wobei die Temperatur des Reaktionsgemisches 20°C nicht überschritt. Das Reaktionsgemisch wurde sodann vollständig zur Trockene eingedampft. Der entstehende hell-beige feste Rückstand wurde dann für 4 Stunden im Soxhlet-Extraktor mit Essigester extrahiert. Das Lösungsmittel wurde anschließend unter vermindertem Druck entfernt. Man erhielt Hexan-1,3,6-tricarbonsäure als farbloses bis schwach gelbliches Produkt.

- 65 Beispiel 2

#### Alkalische Hydrolyse von 1,3,6-tricyanohehexan

In einer 6 l fassenden Rührapparatur mit Rückflußkühler wurden 413,3 g Tricyanohexan (257 mol) mit 3000 g 20%iger Natronlauge (15 mol) für 5 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlen des Gemisches wurden 1542 g konzentrierte Schwefelsäure (16 mol) unter Eiskühlung tropfenweise eingetragen, wobei die Temperatur des Reaktionsgemisches 20°C nicht überschritt. Das Reaktionsgemisch wurde sodann 3 mal mit je 1 l tert.-Butylmethyl- 5  
ether extrahiert und die Etherextrakte über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels wurde der Rückstand in 700 ml Aceton und 1 l Cyclohexan aufgenommen, abgekühlt und die ausgefallenen Kristalle abfiltriert.

Es wurden 444 g (79%) Hexan-1,3,6-tricarbonsäure als farbloses bis schwach gelbliches Produkt erhalten.

### Beispiel 3

10

#### Saure Hydrolyse von 1,3,6-Tricyanohexan

In einer 250 ml fassenden Rührapparatur wurden 20 g zerstoßenes Eis, 40 g konzentrierte Schwefelsäure und 20 g Tricyanohexan (0,12 mol) miteinander vermischt und für 5 Stunden auf 140°C erhitzt. Nach Abkühlen des 15  
Reaktionsgemisches wurden 200 g Eis zugesetzt und die wäßrige Mischung dreimal mit je 100 ml tert.-Butylmethyl-ether extrahiert und die Etherextrakte über Magnesiumsulfat getrocknet.

Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels wurde die Hexan-1,3,6-tricarbonsäure als farbloses bis schwach gelbliches Produkt (Ausbeute 88%) erhalten.

### Beispiel 4

20

#### Bestimmung des Calcium-Bindevermögens

Über potentiometrische Titration mit einer calciumsensitiven Elektrode wird das Calcium-Bindevermögen 25  
bestimmt. Dazu werden 0,25 mmol der Wirksubstanz im Titriergefäß vorgelegt, es wird mit destilliertem Wasser auf 50 ml aufgefüllt und der pH-Wert mit HCl bzw. NaOH auf 11 eingestellt. Der pH-Wert der zu titrierenden Lösung wird über Impulsomat (Zugabe von NaOH 1,0 mol/l bei pH-11 gehalten. Ca-Acetat-Lösung wird zutitriert. Der Endpunkt der Titration ist erreicht, wenn die Potentialänderung je Volumenzuwachs am höchsten ist.

Berechnung:

$\text{mg CaCO}_3/\text{g Probe} = (V(\text{Ca-ac.}) \cdot c(\text{Ca-ac.}) \cdot f(\text{Ba-ac.}) \cdot 10000) / (E(\text{Probe}) \cdot \text{WS}(\text{Probe}))$

V: Verbrauchte Ca-Acetat-Lösung

c: Konzentration der Ca-Acetat-Lösung

f: Titer

WS: Wirksubstanz

E: Einwaage.

Hexan-1,3,6-tricarbonsäure bindet 261 mg Ca CO<sub>3</sub>/g.

### Beispiel 5

40

#### Reinigungsmittelformulierungen für Molkereien

Ein Gemisch aus

- 40 Gew.-% 50gew.-%iger Natronlauge,
- 20 Gew.-% einer 30 Gew.-%igen wäßrigen Lösung von Hexan-1,3,6-tricarbonsäure-Trinatriumsalz,
- 4 Gew.-% einer Mischung aus 65 Teilen C<sub>8-14</sub>-Alkylpolyglucosid plus 20 Teilen (C<sub>13/15</sub>-Oxoalkohol plus 4 PO plus 4 EO) plus 15 Teilen Isononansäure/Dimerölsäure (90/10),
- 4 Gew.-% eines Dicarbonsäuregemisches aus Adipin-, Glutar- und Bernsteinsäure
- 7 Gew.-% Natriumgluconat
- 25 Gew.-%. Wasser

wurde verwendet zur Entfernung von Ablagerungen aus Calciumphosphat, Calciumoxalat, Eiweiß und Asche von einem Edelstahluntergrund.

Die Ablagerungen ließen sich bei Anwendung des Gemisches bei einer Temperatur von 60 bis 80°C problemlos entfernen.

### Beispiel 6

60

#### Hochalkalische Reinigungsmittelformulierung für Brauereien

Ein Gemisch aus

- 40 Gew.-% 50gew.-%iger Kalilauge
- 20 Gew.-% einer 30 Gew.-%igen wäßrigen Lösung von Hexan-1,3,6-tricarbonsäure-Trinatriumsalz,
- 3 Gew.-% eines Gemisches aus Isononansäure und Isotridecanol mit einem Ethoxylierungsgrad von etwa 3,

- 3 Gew.-% eines Alkylcarbonsäuregemisches und
- 34 Gew.-% Wasser

5 wurde zur Entfernung von Ablagerungen aus Calciumoxalat, Hopfenharzen und Eiweiß auf einem Edelstahlblech eingesetzt. Die Ablagerungen ließen sich bei einer Anwendungstemperatur von 60 bis 80°C problemlos entfernen.

#### Beispiel 7

#### 10 Kettengleitmittelformulierung für Transportbänder für Flaschen

Ein Gemisch wurde hergestellt aus

- 40 Gew.-% einer 30 Gew.-%igen Lösung von Hexan-1,3,6-tricarbonsäure,
- 15 — 20 Gew.-% Triethanolamin,
- 20 Gew.-% Ölsäure,
- 5 Gew.-% eines C<sub>13/15</sub>-Oxoalkoholethoxylat mit einer Ethoxylierungsgrad von etwa 6 bis 12
- 3 Gew.-% eines Alkylcarbonsäuregemisches [erläutern] und
- 20 — 22 Gew.-% Wasser.

Proben des beschriebenen Gemisches wurden sodann mit Trinkwasser von 30°D Härte im Verhältnis 1 : 100, 1 : 200 und 1 : 300 verdünnt. Die drei Verdünnungen wurden anschließend durch nephelometrische Trübungsmessung untersucht. Je kleiner der dabei bestimmte NTV-Wert ist, desto besser hat die Verbindung das Ausfällen von Ca-oleaten verhindert.

25 Zu Vergleichszwecken wurden entsprechende Gemische formuliert, in denen die Hexan-1,3,6-tricarbonsäure ersetzt war durch entsprechende 40 Gew.-% einer 30%igen wäßrigen Lösung von EDTA bzw. NTA. Die erhaltenen NTV-Werte sind in der nachstehenden Tabelle zusammengefaßt.

Tabelle

30

| VERDÜNNUNG                 | 1:100 | 1:200 | 1:300 |
|----------------------------|-------|-------|-------|
| Hexan-1,3,6-tricarbonsäure | 982   | 135   | 114   |
| EDTA                       | 998   | 457   | 274   |
| NTA                        | 1862  | 345   | 283   |

40

45 Wie aus der vorstehenden Tabelle hervorgeht, ist Hexan-1,3,6-tricarbonsäure wesentlich wirksamer als EDTA und NTA. Gegenüber EDTA hat die Tricarbonsäure den Vorteil der leichten biologischen Abbaubarkeit, gegenüber NTA den Vorteil der Freiheit von Stickstoff.

#### Beispiel 8

#### 50 Biologische Abbaubarkeit

Die biologische Abbaubarkeit von Hexan-1,3,6-tricarbonsäure wurde nach Zann-Wellens untersucht (EG-Richtlinie 88/302/EWG, OECD 302 B, ISO 988-1991). Dabei ergab sich ein DOC-Eliminierungsgrad von mehr als 90% nach fünf Tagen. Der DOC-Eliminierungsgrad nach 3 Stunden (Adsorption) beträgt weniger als 10%. Somit ist die Verbindung aus Wasser gut eliminierbar. Im modifizierten Sturmtest (nach 92/69/EWG, Teil C.4-C, OECD 301 B, ISO 9439-1990) wurde nach 28 Tagen ein Abbaugrad von 60 bis 70% CO<sub>2</sub>/ThCO<sub>2</sub> bestimmt. Somit ist die Verbindung leicht biologisch abbaubar.

60 Die vorstehenden Ergebnisse zeigen, daß die erfindungsgemäßen Polycarbonsäuren sehr gut geeignet sind als Komplexbildner, insbesondere für Schwermetallionen und Erdalkalimetallionen, sowie als Inkrustationsinhibitoren.

#### Patentansprüche

1. Verwendung von Hexan-1,3,6-tricarbonsäure und Ammonium- oder Alkalimetallsalzen davon als Komplexbildner, (Co)builder und/oder Inkrustationsinhibitor.
2. Verwendung nach Anspruch 1, wobei die Hexan-1,3,6-tricarbonsäure hergestellt ist durch Hydrolyse von bei der Acrylnitrilsynthese nach dem Sohio-Verfahren oder bei der Elektrohydrodimerisierung von Acrylnitril anfallenden Tricyanoverbindungen.

65

|   |    |
|---|----|
| 3. Verwendung nach Anspruch 1 oder 2 in Wasch- und/Reinigungsmittelformulierungen.  |    |
| 4. Verwendung nach Anspruch 3 in Reinigungsmittelformulierungen für harte Oberflächen, insbesondere für Behältnisse und Apparaturen in der Getränke- und Nahrungsmittelindustrie. |    |
| 5. Verwendung nach Anspruch 1 oder 2 in Kettengleitmitteln, Vorbehandlungs- und Bleichbädern oder galvanischen Bädern.  | 5  |
| 6. Waschmittelformulierung, enthaltend  |    |
| 0,1 bis 40 Gew.-% Hexan-1,3,6-tricarbonsäure, gegebenenfalls in Kombination mit weiteren organischen Cobuildern,  |    |
| 5 bis 30 Gew.-% mindestens eines anionischen und/oder nichtionischen Tensids,   |    |
| 5 bis 50 Gew.-% mindestens eines anorganischen Builders,  | 10 |
| 5 bis 30 Gew.-% mindestens eines anorganischen Bleichmittels,   |    |
| 0,1 bis 15 Gew.-% mindestens eines Bleichaktivators,  |    |
| 0,2 bis 2,0 Gew.-% Enzyme,  |    |
| wobei die Gesamtmenge der Inhaltsstoffe 100 Gew.-% ergibt.  |    |
| 7. Waschmittelformulierung, enthaltend  | 15 |
| 0,1 bis 40 Gew.-% Hexan-1,3,6-tricarbonsäure, gegebenenfalls in Kombination mit weiteren organischen Cobuildern,  |    |
| 5 bis 60 Gew.-% mindestens eines anionischen und/oder nichtionischen Tensids,   |    |
| 0,05 bis 5 Gew.-% eines Farbübertragungsinhibitors,   |    |
| wobei die Gesamtmenge der Inhaltsstoffe des Waschmittels 100 Gew.-% ergibt.   | 20 |
| 8. Waschmittelformulierung, enthaltend  |    |
| 0,1 bis 40 Gew.-% Hexan-1,3,6-tricarbonsäure, gegebenenfalls in Kombination mit weiteren organischen Cobuildern,  |    |
| 5 bis 60 Gew.-% mindestens eines anionischen und/oder nichtionischen Tensids,   |    |
| 0,05 bis 5 Gew.-% eines Farbübertragungsinhibitors,   | 25 |
| wobei die Gesamtmenge der Inhaltsstoffe des Waschmittels 100 Gew.-% ergibt.   |    |
| 9. Reinigungsmittelformulierung, enthaltend   |    |
| 0,01 bis 30 Gew.-% Hexan-1,3,6-tricarbonsäure, gegebenenfalls in Kombination mit weiteren organischen Cobuildern,   |    |
| 2 bis 50 Gew.-% mindestens eines Alkalimetallhydroxids, -carbonats, -silikats oder eines Gemisches davon und  | 30 |
| 1 bis 30 Gew.-% mindestens eines Tensids,   |    |
| wobei die Gesamtmenge der Inhaltsstoffe 100 Gew.-% ergibt.  |    |
| 10. Kettengleitmittelformulierung, enthaltend   |    |
| 0,5 bis 50 Gew.-% Hexan-1,3,6-tricarbonsäure, gegebenenfalls in Kombination mit weiteren organischen Cobuildern, wie sie in   | 35 |
| 2 bis 30 Gew.-% mindestens eines C <sub>11</sub> -17-Oxoalkoholethoxilates mit einem Ethoxylierungsgrad von etwa 6 bis 12,  |    |
| 0 bis 10 Gew.-% mindestens einer C <sub>3</sub> -20-Alkylcarbonsäure,   |    |
| 0 bis 50 Gew.-% Triethanolamin,   | 40 |
| 0 bis 5 Gew.-% Monoethanolamin,   |    |
| 10 bis 40 Gew.-% C <sub>16</sub> -24-Carbonsäure, die eine oder mehrere Doppelund/oder Dreifachbindungen enthalten können,  |    |
| 0 bis 20 Gew.-% weiterer üblicher Inhaltsstoffe und   |    |
| ad 100 Gew.-% Wasser.   | 45 |

50

55

60

65

- Leerseite -

Claim [ 1 ] directed to an allowable product. Pursuant to the procedures set forth in the *Official Gazette* notice dated March 26, 1996 (1184 O.G. 86), claim [ 2 ], directed to the process of making or using the patentable product, previously withdrawn from consideration as a result of a restriction requirement, [ 3 ] now subject to being rejoined. Claim [ 4 ] hereby rejoined and fully examined for patentability under 37 CFR 1.104.

Since all claims previously withdrawn from consideration under 37 CFR 1.142 have been rejoined, the restriction requirement made in the Paper No. [ 5 ] is h